

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-329707

(43)Date of publication of application : 22.12.1997

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
B41J 2/01
C09D 11/02

(21)Application number : 08-151306

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 12.06.1996

(72)Inventor : TANIGUCHI MASA HARU
NIWA KATSUHIRO
GOTO TETSUYA

(54) PRODUCTION OF COLOR FILTER, AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating liquid applying means effective for forming the patterned protective films of color filters by providing the process with a stage for forming patterned transparent layers by an ink jet method.

SOLUTION: This process is provided with the stage for forming the patterned transparent layers by the ink jet method. While a resin soln. compsn. contg. a polyimide siloxane precursor component and solvent component is preferably used for forming the protective films or flattening films on colored films as a coating liquid to be used for the ink jet method to be executed, a resin soln. compsn. contg. an acrylic resin and the solvent component is usable as well. As a result, electrodes having, for example, the constitution to apply electric fields in a direction parallel with the substrate are effectively applied at the time of forming the patterned transparent layers on the colored films of the transparent substrates in the process for producing the color filters of a liquid crystal display device to be driven by thin-film transistors.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A manufacture method of a light filter characterized by having a process in which a clear layer by which patterning was carried out using ink jet is made to form.

[Claim 2] A manufacture method of a light filter characterized by making a clear layer by which used ink jet and patterning was carried out on this coloring film in a light filter with which it comes to form a coloring film on a transparence substrate form.

[Claim 3] A manufacture method of a light filter according to claim 1 characterized by being the resin solution constituent with which coating liquid in which a clear layer by which patterning was carried out is made to form comes to contain a polyimide siloxane precursor component and a solvent component.

[Claim 4] A manufacture method of a

light filter according to claim 1 characterized by being the resin solution constituent with which coating liquid in which a clear layer by which patterning was carried out is made to form comes to contain polyimide and/or a polyimide precursor component, and a solvent component.

[Claim 5] A manufacture method of a light filter according to claim 1 characterized by being the resin solution constituent with which coating liquid in which a clear layer by which patterning was carried out is made to form comes to contain polyimide and/or a polyimide precursor component, a polyimide siloxane precursor component, and a solvent component.

[Claim 6] A manufacture method of a light filter according to claim 1 characterized by 30% of the weight or more of a solvent component of coating liquid in which a clear layer by which patterning was carried out is made to form consisting of an alcoholic component.

[Claim 7] A manufacture method of a light filter according to claim 1 characterized by being in a range whose contact angle over ***** of coating liquid in which a clear layer by which patterning was carried out is made to form is 3-10 degrees.

[Claim 8] A manufacture method of a light filter according to claim 1 characterized by being the resin solution constituent with which coating liquid in

which a clear layer by which patterning was carried out is made to form comes to contain polyimide and/or a polyimide precursor component, acrylic resin, and a solvent component.

[Claim 9] A light filter characterized by having a configuration on a rim of duct mouths by which it has a coloring film on a transparence substrate, there is a clear layer by which patterning was carried out on a service area which constitutes a screen in a light filter to which it makes it come to form a clear layer by which patterning was carried out on this coloring film, and a boundary of this clear layer by which patterning was carried out surrounds a service area of a light filter.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the manufacture method of a light filter, and a light filter.

[0002]

[Description of the Prior Art] The configuration of the light filter used mainly in a color liquid crystal display has what arranges a protection from light layer and a coloring film on a transparence substrate as is shown in an attached drawing 1, has the protective coat if needed in the upper layer, and has a transparence electric

conduction film (ITO) on this protective coat by the use, and the thing which it does not have. as the usual manufacture method of a light filter -- first -- a transparence substrate top -- a black matrix -- subsequently -- red (R) -- green -- the pixel of (G) and blue (B) -- FOTORISO -- you make it form by law and they are spreading and the thing in which carry out heat hardening and a protective coat is made to form on a spin coat about a topcoat agent if needed on this. this protective coat -- level difference flattening of a pixel, and surface smoothing -- functioning -- the reduction in resistance of the transparence conducting film on this protective coat, and the improvement in a pixel contrast ratio -- bringing -- moreover -- as the protective coat of a pixel or a black matrix -- the liquid crystal display manufacturing process after protective coat formation -- getting damaged -- prevention -- it is still more effective in the impurity diffusion prevention to liquid crystal from the pixel after the liquid crystal impregnation to a cel. However, formation of this protective coat also has the trouble leading to [of liquid crystal display reliability, such as an adhesive defect with a cel external electrode,] lowering in the adhesive defect with the glass section, and the adhesive agent pan with cel liquid crystal encapsulant in order to cover the whole light filter substrate surface. Therefore,

although the cases where this protective coat formation is omitted have also increased in number in the comparatively large TFT mold color liquid crystal display of a cel gap. In the formation of a cel gap close interval accompanying high-speed responsibility, and the color liquid crystal display which comes whenever it is further shown in drawing 2, and is driven by the electric field (horizontal electric field) of the parallel sense to a transparence substrate. The protective coat formation as a flattening film is expected, and also giving the function as an orientation film further to this protective coat is expected. Although patterning of a protective coat can be considered and wrap protective coat formation is expected only the coloring section of a light filter as a means to avoid the trouble in protective coat formation which was described above, the actual condition is that the suitable method of application is not found out from a protective coat property and a cost side.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention offers a spreading means effective in the protective coat formation to which patterning of the light filter was carried out, and proposes the new manufacture method of a light filter.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The

above-mentioned technical problem is attained by the manufacture method of a light filter characterized by having a process in which a clear layer (it abbreviates to a pattern clear layer henceforth) by which patterning was carried out with an ink jet process is made to form. That is, this invention person etc. is carrying out spreading using a spreading solution which examined the various methods of application by making various print processes into the start about formation of a protective coat by which patterning's was carried out in manufacture of a liquid crystal display and by which a result, especially selection layout were carried out using ink jet, finds out that the conventional trouble is avoidable and reaches this invention. In a manufacture method of the former, a light filter, and a liquid crystal display. Although it is well-known to make a pixel of red (R), green (G), and blue (B) form using ink jet (for example, JP,4-123007,A) and it is possible to use an acrylic resin color paste, an aqueous melamine color paste, etc. as coating liquid, an example by which a paste was applied to formation of an orientation [a protective coat-cum-] film is not known by protective coat pan. this invention person etc. does selection layout of the spreading liquid of an orientation [a protective coat-cum-] film at a protective coat and a pan suitable for ink jet, and enables ink jet spreading of

these transparent membrane pattern.

[0005]

[Embodiment of the Invention] As an ink jet spreading method carried out in this invention a continuous injection system (R. -- G.Sweet, Rev.Sci.Instrum., and 36 (1965) --) R. G.Sweet et al., U.S.Pat.3,373,437 (1968), Shingaku Giho, such as Takehiro etc. Yamada, IE, 83 and 62 (1982), C.H.Herz et al., U.S.Pat.3,416,153 (1968), an intermittent-injection method (it Display(s) (1983) S. -- Sugihara et al. and SID Japan [] --) And a mold on demand (E. *****, such as L.Kyser, JP,53-12138,B (1978), S.I.Zoltan et al., and U.S.Pat.3,683,212 (1972), may be applied.) A mold on demand may be especially used preferably from relation with the configuration of a spreading solution. In the light filter with which it comes to form a coloring film on a transparence substrate, it is applicable to pattern clear layer formation of a up to [this coloring film]. For example, in case the electrode which has the configuration to which electric field are applied in the sense parallel to a substrate makes a pattern clear layer form on the coloring film on a transparence substrate in the manufacture method of the light filter of the liquid crystal display driven by the thin film transistor, it is applied effectively.

[0006] Although the resin solution constituent which comes to contain a

polyimide siloxane precursor component and a solvent component is preferably used for the protective coat to a coloring film top, or flattening film formation as coating liquid used for the ink jet spreading method carried out in this invention, the resin solution constituent which comes to contain acrylic resin and a solvent component can also be used.

[0007] In light filter manufacture of the liquid crystal display which the electrode which has the configuration to which electric field are applied in the sense parallel to a substrate drives by the thin film transistor For pattern clear layer formation of a up to [the coloring film on a transparence substrate], from the standpoint of the liquid crystal stacking tendency grant to a clear layer The resin solution constituent which comes to contain a polyimide siloxane precursor component and a solvent component is used most preferably. The resin solution constituent which comes to contain polyimide and/or a polyimide precursor component, and a solvent component, The resin solution constituent which comes to contain a polyimide siloxane precursor component, polyimide and/or a polyimide precursor component, and a solvent component, The resin solution constituent which comes to contain acrylic resin, polyimide and/or a polyimide precursor component, and a solvent component, The resin solution constituent which comes to contain

acrylic resin, a polyimide siloxane precursor component, and a solvent component is used preferably, and can also use the resin solution constituent which comes to contain acrylic resin and a solvent component.

[0008] Although there is especially no polyimide siloxane precursor component that is a resinous principle of the coating liquid preferably used for the ink jet spreading method of this invention what is limited, what is prepared as following is used preferably.

[0009] (A) Reagin of the hydrolyzates of amino alkyl multiple-valued alkoxysilane or amino aryl multiple-valued alkoxysilane or these condensates, and a multiple-valued carboxylic anhydride.

[0010] (B) Reagin of the hydrolyzate of amino alkyl multiple-valued alkoxysilane or the hydrolyzates of amino aryl multiple-valued alkoxysilane thru/or these condensates, and a multiple-valued carboxylic acid.

[0011] (C) Reagin of amino alkyl multiple-valued alkoxysilane or amino aryl multiple-valued alkoxysilane, and a multiple-valued carboxylic anhydride.

[0012] (D) Reagin of the hydrolyzates of amino alkyl multiple-valued alkoxysilane or amino aryl multiple-valued alkoxysilane thru/or these condensates, and a multiple-valued carboxylic acid.

[0013] (E) Mixture of the reagin obtained in alkyltrialkoxysilane or aryl trialkoxysilane by hydrolysis, alkyl

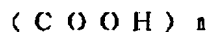
[which is made to hydrolyze and condense and is obtained] or aryl silsesquioxane oligomer, and above-mentioned (A) - (D).

[0014] These polyimide siloxane precursor components form a polyimide siloxane film by heat-treatment.

[0015] Similarly the polyamic acid which is polyimide well-known as the polyimide of the coating liquid resinous principle used for an ink jet spreading method and/, or its precursor component and/, or its precursor can be used widely, and the polyimide to which the imide ring closure of the polyamic acid which uses as a principal component the structural unit expressed with the following general formula (1) and/, or this amic acid is carried out can be used.

[0016]

[Formula 1]



n of a general formula (1) is 1-2 here. R1 It is the trivalent or tetravalent organic radical which has at least two carbon atoms. R1 It is desirable to contain a cyclic hydrocarbon, an aromatic series ring, or aromatic series heterocycle, and the trivalent or tetravalent radical of the brown coal prime factors 6-30 is desirable. R1 As an example, although phenyl

residue, biphenyl residue, terphenyl residue, naphthalene residue, perylene residue, diphenyl ether residue, diphenyl sulfone residue, diphenyl propane residue, benzophenone residue, biphenyl trifluoropropane residue, cyclo butyl residue, cyclopentyl residue, etc. are mentioned, it is not limited to these. Moreover, R2 It is the divalent organic radical which has at least two carbon atoms. A heat-resistant field to R2 A cyclic hydrocarbon, an aromatic series ring, or aromatic series heterocycle is contained, and the divalent radical of the brown coal prime factors 6-30 is desirable. R2 As an example, although phenyl residue, biphenyl residue, terphenyl residue, naphthalene residue, perylene residue, diphenyl ether residue, diphenyl sulfone residue, diphenyl propane residue, benzophenone residue, biphenyl trifluoropropane residue, diphenylmethane residue, cyclohexyl methane residue, etc. are mentioned, it is not limited to these. The polymer which uses as a principal component the structural unit expressed with a general formula (1) is R1 and R2. You may be the copolymer which may consist of one piece respectively among these, and consists of two or more sorts respectively. In order to raise adhesive strength, copolymerization of the screw (3-aminopropyl) tetramethyl disiloxane which has siloxane structure may be carried out as a diamine component in the range in which thermal

resistance is not reduced.

[0017] Moreover, anhydrides, such as a maleic anhydride, may be made to react in addition according to end concentration after polymerization termination of polyamic acid as encapsulant of an amine end. The kinetic property of the polyimide film obtained by carrying out the ring closure of the polyamic acid is so good that molecular weight is large. For this reason, it is desired for the molecular weight of polyamic acid to be also large. In these polyamic acid, the polyamic acid which 3, 3', 4, and 4'-benzophenone tetracarboxylic acid and a diamine component are made to react as the at least 1 section of an acid-anhydride component, and is obtained especially is used preferably. Moreover, the polyimide resin solution constituent by which the ring closure was beforehand carried out in this invention may be used, and the polyimide component of the solvent meltable mold which an alicycle group tetracarboxylic acid anhydride like 2, 3, and 5-TORIKARUBOKI gardenia fruit clo pentyl acetic-acid anhydride as such a resin solution constituent component and a diamine component are made to react, and is obtained can use it preferably. [0018] In addition, it is the polyimide of this invention and/, or its precursor component. Jpn.J.Appl.Phys.Lett., 50 and 18 (1987), Mol.Cryst.Liq.Cryst., 163,157 (1988), JapanDisplay, 1992

Digest, 819 (1992), an electronic material, 30 (11), and a polymer component that is indicated by 38 (1991) can be used preferably.

[0019] Although polar solvents, such as N-methyl pyrrolidone used for polyamic acid, polyimide, or polyimide siloxane precursor solution preparation as a solvent component of the coating liquid preferably used in this invention, N, N'-dimethylacetamide, gamma-butyrolactone, and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, can be used, when a polyimide siloxane precursor is used in the coating liquid constituent used especially by this invention, it has the feature which can use a lot of alcoholic components. Conventionally, in the resin solution constituent for polyimide system liquid crystal orientation film formation currently used, although 20% of the weight or more of an alcoholic component cannot be used as a solvent component in order for there to be no example which used the alcoholic solvent and to avoid a deposit of a polymer component In the resin solution constituent of clear layer formation of liquid crystal stacking tendency grant of this invention 30% of the weight or more of a solvent component 50 more% of the weight or more of an alcoholic component can also be used, and the solvent-resistance level of for example, a spreading line can be eased, and if such a solvent presentation

is possible, it closes ink jet spreading.

Although an alcoholic component is usually used for polyimide siloxane precursor solution preparation with polar solvents, such as N-methyl pyrrolidone, N, N'-dimethylacetamide, gamma-butyrolactone, or 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, it is preferably mixed with the polyimide prepared separately and/or its precursor solution and the solvent component of the resin solution constituent for coating liquid of ink jet spreading of this invention is constituted, adding after mixed preparation is also possible.

Although there is nothing what is limited especially as an alcoholic component in the coating liquid used in this invention, the alcohols which have the ether linkage like propylene glycol monoalkyl ether, ethylene glycol monoalkyl ether, diethylene-glycol monoalkyl ether, and a 3-methoxy-3-methyl butanol are used preferably, and the 3-methoxy-3-methyl butanol is especially suitable. The solid section concentration of the resin solution constituent for coating liquid use for ink jet spreading of this invention be 3 - 10 % of the weight preferably two to 15% of the weight, and, as for the contact angle of the coating liquid to the protection-from-light stratification plane which constitute the rim of duct mouths of the pixel circumference of the pixel side or black matrix which constitute ***** of a light filter, or a light filter, it be

desirable to design 0-15 degrees preferably, so that it may come to the range of 3-10 degrees. The surfactant addition to coating liquid is effective in preparation of such a contact angle, and especially the surfactant of a silicone system can be used effectively.

[0020] It is desirable to consider as the configuration which ink jet spreading is carried out on the pixel which consists of a coloring film prepared in the shape of [of a request according to each color] a pattern with the color number of arbitration on the transparence substrate, and the resin solution constituent for coating liquid used for ink jet spreading of this invention has a clear layer on the service area of a screen, and has the boundary of this clear layer on a light filter rim of duct mouths.

[0021] Moreover, especially ink jet spreading of this invention is preferably applied to the light filter of the color liquid crystal display driven by the electric field (horizontal electric field) of the parallel sense to the transparence substrate which does not have a transparence conductive layer on a pixel, and the clear layer of this invention has the function of a protective coat and an orientation film in this light filter.

[0022] Hereafter, an example explains to details more.

[0023]

[Example]

Having dissolved example of reference 1

methyl trimetoxysilane 136g (1.0 mols), phenyl trimethoxysilane 198g (1.0 mols) and 3, 3', 4, and 32.2g (0.1 mols) of 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride in 140g [of gamma-butyrolactone], and 3-methyl-3-methoxybutanol 421g, and agitating at 30 degrees C, 118g distilled water was added, it agitated for 1 hour, and hydrolysis and condensation were performed.

[0024] After making the alcohol and 140g of water which heated [3 hour] and stirred this solution, and generated it at 105 degree C of bus ** distill off, The mixed liquor which dissolved gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane 38.3g (0.2 mols) in 133g [of gamma-butyrolactone] and 3-methyl-3-methoxybutanol 355.0g is added. 1 hour after carrying out temperature up to the bottom of heating and stirring gradually, heating stirring was carried out and the alcohol and 75g of water which raised and generated reaction temperature to 125 degrees C were made to distill off as 135 degree C of bus ** for 2 hours, after heated and stirring by this ** for 1 hour.

[0025] Thus, after cooling the obtained solution and considering as a room temperature, it diluted with the silicone system surfactant BYK302 (big KEMI) 0.5g 3-methyl-3-methoxybutanol 60.0g solution, and the polyimide siloxane precursor solution was obtained.

[0026] Thus, when the solid content concentration of the obtained solution was measured with 300 degrees C and the solvent removal method of 30-minute heating, it was 18.3 % of the weight, and viscosity was 17.5 centipoises (25 degrees C).

[0027] The example 23 of reference, 3', 4, 161.11g (0.50 mols) of 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, and 97.20g (0.49 mols) of pyromellitic acid 2 anhydrides are prepared with 2677.7 g gamma-butyrolactone. Stirring this 4 4'-diamino diphenyl ether 150.20g (0.75 mols), 3, 3'-diamino diphenyl sulfone 49.64g (0.2 mols), and screw (3-aminopropyl) tetramethyl disiloxane 12.42g (0.020 mols) are added. After making it react at 60 degrees C for 2 hours, added 1.97g (0.020 mols) of maleic anhydrides, it was made to react at 60 more degrees C for 2 hours, and the polyamic acid solution with a viscosity of 9.2poise was obtained.

[0028] example of reference 3 methyl-trimethoxysilane 13.6g (0.1 mols), phenyl trimethoxysilane 19.8g (0.1 mols), and gamma aminopropyl methyldiethoxysilane 96.0g (0.5 mols) -- the mixed liquor of 3-methyl-3-methoxybutanol 428.0g and 333.3g of gamma-butyrolactone -- in addition, 28.8g (1.8 mols) of distilled water was added under 30-degree-C stirring. this -- a solution -- 60 -- degree C -- two -- an hour -- having stirred -- after

-- three -- three -- ' -- four -- four -- ' -- a benzophenone -- tetracarboxylic dianhydride -- 80.6 -- g (0.25 mols) -- in addition, stirring was continued as it was for 2 hours, and the siloxane solution of amic acid content was obtained. When the viscosity of this solution was measured with E mold viscometer, they were 22.5 centipoises (25 degrees C).

[0029] After adding and dissolving the example 43 of reference, 3', 4, and 32.23g (0.10 mols) of 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride in 3-methyl-3-methoxybutanol 100.0g and the mixed liquor of 100.0g of gamma-butyrolactone, the liquid which dissolved gamma aminopropyl methyldiethoxysilane 38.40g (0.2 mols) in 3-methyl-3-methoxybutanol 68.1g was dropped in about 10 minutes, and was made to react at 40 degrees C for 1 hour. When the viscosity of this solution was measured with E mold viscometer, they were 17.5 centipoises (25 degrees C).

[0030] Having dissolved example of reference 5 methyl trimethoxysilane 136g (1.0 mols), phenyl trimethoxysilane 198g (1.0 mols), and 164.0g (1.0 mols) of anhydrous NAJIKKU acids in 200g [of gamma-butyrolactone], and 3-methyl-3-methoxybutanol 600g, and agitating at 30 degrees C, 144g distilled water was added, it agitated for 1 hour, and hydrolysis and condensation were performed.

[0031] 2-hour heating and after stirring,

for this solution, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane 191.5g (1.0 mols) at 70 degree C of bus ** 141g of

gamma-butyrolactone, The mixed liquor dissolved in 3-methyl-3-methoxybutanol 195.6g is added. 2 hours after carrying out temperature up to the bottom of heating and stirring gradually, heating stirring was carried out and the alcohol and 192g of water which raised and generated reaction temperature to 115 degrees C were made to distill off as 125 degree C of bus ** for 2 hours, after heated and stirring by this ** for 1 hour.

[0032] Thus, the obtained solution was diluted with cooling and 192g of gamma-butyrolactone, and the poly NAJIKKU imide siloxane precursor solution was obtained.

[0033] Thus, when the solid content concentration of the obtained solution was measured with 300 degrees C and the solvent removal method of 30-minute heating, it was 20.3 % of the weight, and viscosity was 12.5 centipoises (25 degrees C).

[0034] Having dissolved example of reference 6 methyl trimetoxysilane 272.0g (2.0 mols), phenyl trimethoxysilane 396.0g (2.0 mols), and 0.34g of acetic acids in 3-methyl-3-methoxybutanol 785.6g, and agitating at 30 degrees C, 216g distilled water was added, heating churning was carried out for 1 hour, and hydrolysis and condensation were performed.

[0035] After making the alcohol and 449.1g of water which carried out heating stirring as 130 degree C of bus ** for 2 hours and which was generated 2 hours after carrying out temperature up of this solution to the bottom of heating and stirring gradually distill off, this solution was cooled to 80 degrees C,

3-methyl-3-methoxybutanol 85.7g was added, and the ORGANO silsesquioxane oligomer solution was obtained. Thus, when the solid content concentration of the obtained solution was measured with 300 degrees C and the solvent removal method of 30-minute heating, it was 31.5 % of the weight, and viscosity mixed 100g of solutions obtained in 100g of solutions obtained in the example 3 of example of reference 7 reference which were 51 centipoises (25 degrees C), 200g of solutions obtained in the example 6 of reference, and the example 2 of reference, and obtained the coating liquid undiluted solution for ink jet of this invention.

[0036] 100g of solutions obtained in 100g of solutions obtained in the example 5 of example of reference 8 reference, 200g of solutions obtained in the example 6 of reference, and the example 2 of reference was mixed, and the coating liquid undiluted solution for ink jet of this invention was obtained.

[0037] Addition mixing of the 20g of the solutions obtained in the example 1 of reference by 100g of solutions obtained in the example 4 of example of reference 9

reference was carried out, and the coating liquid undiluted solution for ink jet of this invention was obtained.

[0038] Addition mixing of the 20g of the solutions obtained in the example 2 of reference by 100g of solutions obtained in the example 5 of example of reference 10 reference was carried out, and the coating liquid undiluted solution for ink jet of this invention was obtained.

[0039] The spin coat of the black paste which comes to distribute a black pigment in example 1 polyamic acid was carried out on alkali free glass, by 50 degrees C, for 10 minutes was used at 90 degrees C for 10 minutes, oven was used for 20 minutes at 110 degrees C, stoving was carried out in air, and the polyimide precursor coloring film of 1.6 micrometers of thickness was obtained. The positive type photoresist (Tokyo adaptation shrine OFPR- 800) was applied on this film, stoving was carried out at 80 degrees C for 20 minutes, and the resist film of 1 micrometer of thickness was obtained. the ultraviolet rays exposure machine by the canon company -- PLA-501F -- using -- the photo mask made from chromium -- minding -- reinforcement with a wavelength of 365nm -- 50 mJ/cm² Ultraviolet rays were irradiated. It was immersed in the developer which consists of a tetramethylammonium hydroxide [2.38wt(s)% of] aqueous solution after exposure, and development of a photoresist and a polyimide precursor

was performed simultaneously. The photoresist layer which became unnecessary was exfoliated of methyl-cellosolve acetate after etching. The polyimide precursor coloring coat obtained by doing still in this way was heat-treated for 30 minutes at 300 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind, and the black matrix pattern was obtained with the polyimide coloring coat of 1.2 micrometers of thickness.

[0040] The polyimide coloring coat patternized by the same process one by one about the blue which furthermore comes to carry out pigment content powder into polyamic acid, red, and the color paste of each green color was produced. The coating liquid for ink jet which diluted and prepared the polyimide siloxane precursor solution obtained in the example 1 of reference to 6% of the weight with the propylene glycol monoethyl ether on this coloring coat was applied on the service area of a light filter with the on-demand mold ink jet coater by which program control was carried out. The contact angle to the black matrix by the polyimide coloring coat of this coating liquid for ink jet was 3.8 degrees.

[0041] After carrying out predrying of this for 10 minutes in 100-degree-C hot blast oven, it heat-treated at 280 degrees C for 0.5 hours, the paint film of 1.1-micrometer thickness was formed, and the light filter was obtained.

[0042] In this way, rubbing processing of

the paint film of the obtained light filter was carried out with the direct rubbing processing machine.

[0043] Subsequently, the opposite substrate equipped with the thin film transistor element was produced in the following procedure.

[0044] First, after using chromium and carrying out patterning of a gate electrode and the common electrode by the technique of photo etching on alkali free glass, the insulator layer which consists of a silicon nitride (SiN) film so that these electrodes may be covered was formed. The amorphous silicon (a-Si) film was formed on the gate insulator layer, on this film, aluminum was used and the source electrode and the drain electrode were formed. At that time, patterning of the electrode was carried out so that electric field might be built over the sense parallel to a substrate between a common electrode and a drain electrode. The protective coat was formed by the SiN film on these electrodes. The opposite substrate with an electrode which finally prepared the orientation film of a polyimide system in the maximum upper layer, carried out rubbing processing, and was equipped with the thin film transistor was obtained.

[0045] It checked producing lamination and a liquid crystal display and operating an opposite substrate with an electrode, and a light filter satisfactory with epoxy resin encapsulant.

[0046] When the bond strength of a light filter substrate and epoxy resin encapsulant is measured separately in model, it is a lamination aspect product. 17.0 kg-f was shown to 0.2cm².

[0047] In example of comparison 1 example 1, the polyimide siloxane precursor solution obtained in the example 1 of reference was completely applied on the light filter by the spin coater on the polyimide coloring coat patternized by the same process. After carrying out predrying of this for 10 minutes in 100-degree-C hot blast oven, it heat-treated at 280 degrees C for 0.5 hours, the paint film of 1.1-micrometer thickness was formed, and the light filter was obtained.

[0048] When the bond strength of this light filter substrate and epoxy resin encapsulant is measured in model, it is a lamination aspect product. It was 3.7 kg-f to 0.2cm².

[0049] The coating liquid for ink jet which added and prepared 30.6g of distilled water, 102.6g of gamma-butyrolactone, and 1.56g of oxalic acid instead of the coating liquid for ink jet used in example 2 example 1 in 68.3g of polyimide siloxane precursor solutions obtained in the example 1 of reference was used, and this coating liquid was applied on the service area of a light filter with the continuation mold ink jet coater instead of the on-demand mold ink jet coater. The contact angle to the black matrix by the

polyimide coloring coat of this coating liquid for ink jet was 7.5 degrees.

[0050] After carrying out predrying of this for 10 minutes in 100-degree-C hot blast oven, it heat-treated at 280 degrees C for 0.5 hours, the paint film of 1.1-micrometer thickness was formed, and the light filter was obtained.

[0051] It checked producing the same liquid crystal display using this light filter, and operating satisfactory.

[0052] After diluting with propylene-glycol-monomethyl-ether 15g and the mixed liquor of 15g of gamma-butyrolactone 10g of solutions obtained in the example 7 of example 3 reference, on the glass substrate which has the transparence conductive layer which consists of ITO, fuel-spray spreading was carried out with the on-demand mold ink jet coater, it heat-treated at 290 degrees C for 1 hour, and the paint film of 0.3-micrometer thickness was formed. The rubbing equipment which has the roll which twisted the felt made of nylon for this film performed rubbing processing 5 times with roll rotational frequency 800rpm and the stage passing speed of 50mm/second. The breakage on the paint film by rubbing was completely accepted, and there was. [no] Thus, the substrate couple which has the obtained orientation film was made to counter so that the direction of rubbing may become reverse parallel, it has arranged, the 1mm spacer

film was used, and the epoxy resin seal agent (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make "SUTORAKUTO bond" ES- 4500) was applied to the substrate side, and at 120 degrees C, it was made to harden for 30 minutes and closed. Liquid crystal (Merck ZLI- 2293) was poured into the interior of this element under the vacuum, the epoxy resin seal agent closed the inlet, it heated for 30 minutes at 120 degrees C, and hardening of closure resin and isotropic processing of liquid crystal were performed. Thus, when the produced liquid crystal cell for a trial was rotated and observed between the crossing Nicol's prisms of a polarization microscope, clear light and darkness were seen and having carried out orientation of the liquid crystal in the direction of rubbing was admitted. Moreover, it was 3 degrees when the pre tilt angle was measured with the magnetic field volumetric method about this liquid crystal cell.

[0053] On the coloring coat formed on the example 4 alkali-free-glass substrate, high density fuel-spray spreading was carried out using the same coating liquid and equipment as an application 3, it heat-treated at 280 degrees C for 2 hours, and the 1-micrometer paint film was formed. The 1000A orientation film (Japan Synthetic Rubber OPUTOMA AL1051) was separately formed on the spin coat on the alkali-free-glass substrate.

[0054] Rubbing processing of the

orientation film was carried out by the rubbing machine at the 1 above-mentioned micrometer paint film list. On the orientation film by which rubbing processing was carried out, a screen printer is used, a thermosetting epoxy resin is printed except for a liquid crystal inlet portion along the edge of a glass substrate at a line, the glass substrate in which 1-micrometer paint film by which rubbing processing was carried out was formed, and the orientation film faced each other, and it heat-treated [as seeming / the rubbing processing direction / to intersect perpendicularly mutually] at 150 degrees C for 15 minutes by lamination and 120 degrees C like for 1 hour, and the epoxy resin was stiffened. Into the stuck glass cell, after pouring in the liquid crystal (Merck Co. make ZLI4792) of a twist nematic mold through a liquid crystal inlet, ultraviolet-rays hardenability resin was applied to the inlet, ultraviolet rays were irradiated, were stiffened, and the inlet was stopped. [0055] Thus, when the obtained glass cell was observed with the polarization microscope, the liquid crystal portion quenched under the parallel Nicol's prism, and penetrated light under the crossing Nicol's prism. It checked that 1-micrometer paint film which carried out rubbing processing by this worked as an orientation film.

[0056] The hardenability constituent

obtained in the examples 8-11 of reference instead of the solution of the hardenability constituent obtained in the example 7 of reference in five to example 8 example 4 was able to be used, and the same result was able to be obtained.

[0057]

[Effect of the Invention] In the light filter with which it comes to form a coloring film on a transparence substrate, a protective coat can obtain easily formation and the light filter by which patterning was carried out only to the service area of a light filter screen by the technique of making a protective coat form with an ink jet process on this coloring film.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section of the light filter substrate in the example 1 of this invention.

[Drawing 2] It is the cross section of the liquid crystal display in the example 1 of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Transparence Substrate
- 2 Protection-from-Light Layer
- 3 Coloring Film
- 4 Protective Coat
- 5 Orientation Film
- 6 Protective Coat
- 7 Insulator Layer
- 8 Gate Electrode

9 Drain Electrode

10 Source Electrode (Pixel Electrode)

11 Common Electrode

12 Thin Film Electrode

13 Liquid Crystal Layer

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-329707

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
B 4 1 J 2/01			C 0 9 D 11/02	P S Z
C 0 9 D 11/02	P S Z		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-151306

(22)出願日 平成8年(1996)6月12日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 谷口 雅治

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 丹羽 勝弘

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 後藤 哲哉

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 カラーフィルターの製造方法およびカラーフィルター

(57)【要約】

【課題】本発明の課題は、カラーフィルタ画面の有効領域のみに保護膜が形成されたカラーフィルターを容易な手法で製造することにある。

【解決手段】 透明基板上に着色膜が形成されてなるカラーフィルターにおいて、該着色膜上にインキジェット法により保護膜を形成せしめる手法で解決できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 インキジェットを用いてパターンニングされた透明層を形成せしめる工程を有することを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

【請求項 2】 透明基板上に着色膜が形成されてなるカラーフィルターにおいて、該着色膜上にインキジェットを用いてパターンニングされた透明層を形成せしめることを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

【請求項 3】 パターンニングされた透明層を形成せしめる塗液がポリイミドシロキサン前駆体成分および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物であることを特徴とする請求項 1 記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 4】 パターンニングされた透明層を形成せしめる塗液がポリイミドおよび／あるいはポリイミド前駆体成分および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物であることを特徴とする請求項 1 記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 5】 パターンニングされた透明層を形成せしめる塗液がポリイミドおよび／あるいはポリイミド前駆体成分、ポリイミドシロキサン前駆体成分および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物であることを特徴とする請求項 1 記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 6】 パターンニングされた透明層を形成せしめる塗液の溶剤成分の 30 重量%以上がアルコール成分からなることを特徴とする請求項 1 記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 7】 パターンニングされた透明層を形成せしめる塗液の被塗布面に対する接触角が $3 \sim 10^\circ$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 8】 パターンニングされた透明層を形成せしめる塗液がポリイミドおよび／あるいはポリイミド前駆体成分、アクリル樹脂および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物であることを特徴とする請求項 1 記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 9】 透明基板上に着色膜を有し、該着色膜上にパターンニングされた透明層を形成せしめてなるカラーフィルターにおいて、画面を構成する有効領域上にパターンニングされた透明層があり、該パターンニングされた透明層の境界がカラーフィルターの有効領域を囲む額縁上にある構成を有していることを特徴とするカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラーフィルターの製造方法およびカラーフィルターに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 主としてカラー液晶表示装置において使用されるカラーフィルターの構成は添付図 1 に示される

ごとくであり、透明基板上に遮光層と着色膜を配し、その上層に必要に応じて保護膜を有しているものであり、用途により該保護膜上に透明導電膜 (ITO) を有するものと有さないものがある。カラーフィルターの通常の製造方法としては、まず透明基板上にブラックマトリックス、次いで 赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の画素をフォトリソ法で形成せしめ、この上に必要に応じてトップコート剤をスピンコートで塗布・加熱硬化せしめて保護膜を形成させるものである。この保護膜は画素の段差平坦化、表面平滑化に機能し、該保護膜上の透明導電膜の低抵抗化、画素コントラスト比の向上をもたらす、また画素やブラックマトリックスの保護膜として保護膜形成後の液晶表示装置製造工程での傷付き防止、さらにはセルへの液晶注入後の画素から液晶への不純物拡散防止に有効である。しかしながら、該保護膜の形成はカラーフィルター基板全面を覆うことになるため、ガラス部との接着性不良や、セル液晶封止剤との接着不良さらにはセル外部電極との接着性不良等の液晶表示装置信頼性の低下要因となる問題点を有している。したがってセルギャップの比較的大きい TFT 型カラー液晶表示装置においては、この保護膜形成を省略するケースも多くなっているが、高速応答性に伴うセルギャップ短間隔化、さらには図 2 に示されるごとく透明基板に対して平行な向きの電界 (横電界) により駆動されるカラー液晶表示装置においては、平坦化膜としての保護膜形成が期待され、さらにはこの保護膜に配向膜としての機能をも付与することが期待されている。上記に述べたごとくの保護膜形成における問題点を避ける手段として、保護膜のパターンニングが考えられ、カラーフィルターの着色部のみを覆う保護膜形成が望まれるが、保護膜特性とコスト面から適切な塗布方法が見出だされていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、カラーフィルターのパターンニングされた保護膜形成に有効な塗布手段を提供し、カラーフィルターの新規な製造方法を提案するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題はインキジェット法でパターンニングされた透明層 (以後、パターン透明層と略する) を形成せしめる工程を有することを特徴とするカラーフィルターの製造方法によって達成される。すなわち本発明者等は液晶表示装置の製造においてパターンニングされた保護膜の形成について各種印刷法を初めとして種々の塗布方法を検討した結果、特に選択設計された塗布溶液を用いた塗布をインキジェットを用いて実施することで、従来の問題点を回避できることを見出だし、本発明に到達したものである。従来、カラーフィルターおよび液晶表示装置の製造方法において 赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の画素をインキジェットを

用いて形成させることは公知であり（例えば、特開平4-123007）、アクリル樹脂カラーペースト、水性メラミンカラーペースト等を塗液として使用することが可能であるが、保護膜さらには保護膜兼配向膜の形成にペーストが適用された例は知られていない。本発明者等はインキジェットに適した保護膜、さらには保護膜兼配向膜の塗布液を選択設計して、これら透明膜パターンのインキジェット塗布を可能としたものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明において実施されるインキジェット塗布方式としては、連続噴射方式（R. G. Sweet, Rev. Sci. Instrum., 36 (1965)、R. G. Sweet et al., U. S. Pat. 3, 373, 437 (1968)、山田剛裕等、信学技報、IE, 83, 62 (1982)、C. H. Herz et al., U. S. Pat. 3, 416, 153 (1968)、間欠噴射方式（S. Sugihara et al., SID Japan Display (1983)、およびオンデマンド型（E. L. Kyser, 特公昭53-12138 (1978)、S. I. Zoltan et al., U. S. Pat. 3, 683, 212 (1972)等、のいずれが適用されても良い。特に塗布溶液の構成との関係からオンデマンド型が好ましく使用される場合がある。透明基板上に着色膜が形成されてなるカラーフィルターにおいて、該着色膜上へのパターン透明層形成に適用できる。例えば、基板に平行な向きに電界をかける構成を持つ電極が薄膜トランジスタにより駆動される液晶表示装置のカラーフィルターの製造方法において、透明基板上の着色膜上にパターン透明層を形成せしめる際に有効に適用されるものである。

【0006】本発明において実施されるインキジェット塗布方式に使用される塗液として、着色膜上への保護膜あるいは平坦化膜形成にはポリイミドシロキサン前駆体成分および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物が好ましく使用されるが、アクリル樹脂および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物も使用することができる。

【0007】基板に平行な向きに電界をかける構成を持つ電極が薄膜トランジスタにより駆動される液晶表示装置のカラーフィルター製造においては、透明基板上の着色膜上へのパターン透明層形成には透明層への液晶配向性付与の見地から、ポリイミドシロキサン前駆体成分および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物が最も好ましく使用され、ポリイミドおよび／あるいはポリイミド前駆体成分および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物、ポリイミドシロキサン前駆体成分、ポリイミドおよ

び／あるいはポリイミド前駆体成分および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物、アクリル樹脂、ポリイミドおよび／あるいはポリイミド前駆体成分および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物、アクリル樹脂、ポリイミドシロキサン前駆体成分および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物が好ましく使用され、アクリル樹脂および溶剤成分を含有してなる樹脂溶液組成物も使用することができる。

【0008】本発明のインキジェット塗布方式に好ましく使用される塗液の樹脂成分であるポリイミドシロキサン前駆体成分は特に限定されるものではないが下記のごとくに調製されるものが好ましく使用される。

【0009】(A) アミノアルキル多価アルコキシシランあるいはアミノアリール多価アルコキシシランの加水分解物、あるいはこれらの縮合物と多価カルボン酸無水物の反応体。

【0010】(B) アミノアルキル多価アルコキシシランの加水分解物あるいはアミノアリール多価アルコキシシランの加水分解物ないしこれらの縮合物と多価カルボン酸との反応体。

【0011】(C) アミノアルキル多価アルコキシシランあるいはアミノアリール多価アルコキシシランと多価カルボン酸無水物の反応体。

【0012】(D) アミノアルキル多価アルコキシシランあるいはアミノアリール多価アルコキシシランの加水分解物ないしこれらの縮合物と多価カルボン酸の反応体。

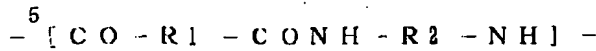
【0013】(E) アルキルトリアルコキシシランあるいはアリールトリアルコキシシラン類を加水分解あるいは加水分解・縮合せしめて得られるアルキルあるいはアリールシルセスキオキサンオリゴマーと上記(A)～(D)で得られた反応体の混合物。

【0014】これらのポリイミドシロキサン前駆体成分は加熱処理によりポリイミドシロキサン膜を形成するのである。

【0015】同様に、インキジェット塗布方式に使用される塗液樹脂成分のポリイミドおよび／あるいはその前駆体成分としては公知のポリイミドおよび／あるいはその前駆体であるポリアミク酸を広く使用することができる。下記の一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリアミク酸および／あるいはこのアミク酸をイミド閉環せしめたポリイミドを使用することができる。

【0016】

【化1】



6

(1)

(COOH)

ここで一般式(1)のnは1~2である。R1は少なくとも2個の炭素原子を有する3価または4価の有機基である。R1は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有することが好ましく、かつ炭素数6から30の3価または4価の基が好ましい。R1の例として、フェニル残基、ビフェニル残基、ターフェニル残基、ナフタレン残基、ペリレン残基、ジフェニルエーテル残基、ジフェニルスルホン残基、ジフェニルプロパン残基、ベンゾフェノン残基、ビフェニルトリフルオロプロパン残基、シクロブチル残基、シクロペンチル残基などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。またR2は少なくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基である。耐熱性の面から、R2は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6から30の2価の基が好ましい。R2の例として、フェニル残基、ビフェニル残基、ターフェニル残基、ナフタレン残基、ペリレン残基、ジフェニルエーテル残基、ジフェニルスルホン残基、ジフェニルプロパン残基、ベンゾフェノン残基、ビフェニルトリフルオロプロパン残基、ジフェニルメタン残基、シクロヘキシルメタン残基などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。一般式(1)で表わされる構造単位を主成分とするポリマはR1、R2がこれらの内各々1個から構成されていても良いし、各々2種以上から構成される共重合体であっても良い。接着力を向上させるため耐熱性を低下させない範囲でジアミン成分として、シロキサン構造を有するビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどを共重合させても良い。

【0017】またアミン末端の封止剤として無水マレイン酸などの無水物をポリアミク酸の重合終了後に末端濃度に応じて加え、反応させても良い。ポリアミク酸を閉環して得られるポリイミド膜の力学的特性は、分子量が大きいほど良好である。このため、ポリアミク酸の分子量も大きい事が望まれる。これらのポリアミク酸において、特に酸無水物成分の少なくとも1部として3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸とジアミン成分を反応せしめて得られるポリアミク酸が好ましく使用される。また本発明においてはあらかじめ閉環されたポリイミド樹脂溶液組成物が使用されても良く、このような樹脂溶液組成物成分としては例えば2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸無水物のような脂環族テトラカルボン酸無水物とジアミン成分を反応せしめて得られる溶媒可溶型のポリイミド成分が好ましく使用できる。

【0018】その他、本発明のポリイミドおよび/ある

いはその前駆体成分として Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 50, 18(1987)、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 163, 157(1988)、Japan Display, 1992 Digest, 819(1992)、電子材料、30(11)、38(1991)に記載されるようなポリマ成分を好ましく使用できる。

【0019】本発明において好ましく使用される塗液の溶剤成分としてはポリアミク酸、ポリイミドあるいはポリイミドシロキサン前駆体溶液調製に使用されるN-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性溶剤が使用できるが、特に本発明で使用する塗液組成物においてポリイミドシロキサン前駆体を使用された場合、多量のアルコール成分を使用することができる特徴を有している。従来、実用されているポリイミド系液晶配向膜形成用樹脂溶液組成物において、アルコール溶剤を使用した例は無く、またポリマ成分の析出を避けるために溶剤成分として20重量%以上のアルコール成分を使用することができなかったものであるが、本発明の液晶配向性付与の透明層形成の樹脂溶液組成物においては溶剤成分の30重量%以上、さらには50重量%以上のアルコール成分を使用することもでき、このような溶剤組成は例えば塗布ラインの耐溶剤性レベルを緩和することができ、インキジェット塗布を可能ならしめるものである。アルコール成分は通常N-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトンあるいは1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性溶剤とともにポリイミドシロキサン前駆体溶液調製に使用され、好ましくは、別途調製されたポリイミドおよび/あるいはその前駆体溶液と混合され、本発明のインキジェット塗布の塗液用樹脂溶液組成物の溶剤成分を構成するものであるが、混合調製後に添加することも可能である。本発明において使用される塗液中のアルコール成分としては特に限定されるものではないが、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、3-メトキシ-3-メチルブタノールのごときエーテル結合を有するアルコール類が好ましく使用され、特に3-メトキシ-3-メチルブタノールが適している。本発明のインキジェット塗布に使用される塗液用樹脂溶液組成物の固形部濃度は2~15重量%、好ましくは3~10重量%であり、カラーフィルターの被塗布面を構成する画素面あるいはブラックマトリックスやカラーフィルターの画素周辺の額縁を構成する遮光層面に対する塗液の接触角は0~15°、好ましくは3~10°の範囲にできるように設

計することが好ましい。このような接触角の調製には塗液への界面活性剤添加が有効であり、特にシリコン系の界面活性剤を有効に使用することができる。

【0020】本発明のインキジェット塗布に使用される塗液用樹脂溶液組成物は透明基板上に任意の色数で各色別に所望のパターン状に設けられた着色膜からなる画素上にインキジェット塗布されるものであり、画面の有効領域上に透明層があり、該透明層の境界がカラーフィルター類縁上にある構成とすることが好ましい。

【0021】また本発明のインキジェット塗布は、特に画素上に透明導電層を持たないところの透明基板に対して平行な向きの電界（横電界）により駆動されるカラー液晶表示装置のカラーフィルターに好ましく適用され、このカラーフィルターでは本発明の透明層は保護膜と配向膜の機能を兼ね備える。

【0022】以下、実施例でより詳細に説明する。

【0023】

【実施例】

参考例1

メチルトリメトキシシラン136g（1.0モル）、フェニルトリメトキシシラン198g（1.0モル）、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.2g（0.1モル）をγ-ブチロラクトン140g、3-メチル-3-メトキシブタノール421gに溶解し、30℃で攪拌しながら、118gの蒸留水を加え、1時間攪拌し、加水分解・縮合を行なった。

【0024】この溶液を、バス温105℃で3時間加熱・攪拌し生成したアルコールと水140gを留去させた後、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン38.3g（0.2モル）をγ-ブチロラクトン133g、3-メチル-3-メトキシブタノール355.0gに溶解した混合液を添加して、同温で1時間加熱、攪拌した後、徐々に加熱、攪拌下に昇温して1時間後にバス温135℃として2時間、加熱攪拌し、反応温度を125℃まで上げて生成したアルコールと水75gを留去させた。

【0025】この様にして得られた溶液を冷却して室温とした後、シリコン系界面活性剤BYK302（ビク・ケミー社）0.5gの3-メチル-3-メトキシブタノール60.0g溶液で希釈して、ポリイミドシロキサン前駆体溶液を得た。

【0026】このようにして得られた溶液の固形分濃度を300℃、30分加熱の溶剤除去法で測定すると18.3重量%であり、粘度は17.5センチポイズ（25℃）であった。

【0027】参考例2

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物161.11g（0.50モル）およびピロメリット酸二無水物97.20g（0.49モル）をγ-ブチロラクトン2677.7gとともに仕込み、これを攪

拌しながら4,4'-ジアミノジフェニルエーテル150.20g（0.75モル）、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン49.64g（0.2モル）およびビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン12.42g（0.020モル）を添加し、60℃で2時間反応させた後、無水マレイン酸1.97g（0.020モル）を加えてさらに60℃で2時間反応させ、粘度9.2ポイズのポリアミック酸溶液を得た。

【0028】参考例3

メチルトリメトキシシラン13.6g（0.1モル）とフェニルトリメトキシシラン19.8g（0.1モル）およびγ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン96.0g（0.5モル）を3-メチル-3-メトキシブタノール428.0gおよびγ-ブチロラクトン333.3gの混合液に加えて、30℃攪拌下に蒸留水28.8g（1.8モル）を添加した。この溶液を60℃で2時間攪拌した後、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物80.6g（0.25モル）を加えて、そのまま2時間攪拌を続けアミック酸含有のシロキサン溶液を得た。本溶液の粘度をE型粘度計で測定すると22.5センチポイズ（25℃）であった。

【0029】参考例4

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.23g（0.10モル）を3-メチル-3-メトキシブタノール100.0gおよびγ-ブチロラクトン100.0gの混合液に加え、溶解させた後、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン38.40g（0.2モル）を3-メチル-3-メトキシブタノール68.1gに溶解した液を約10分間で滴下して、40℃で1時間反応させた。本溶液の粘度をE型粘度計で測定すると17.5センチポイズ（25℃）であった。

【0030】参考例5

メチルトリメトキシシラン136g（1.0モル）、フェニルトリメトキシシラン198g（1.0モル）、無水ナジック酸164.0g（1.0モル）をγ-ブチロラクトン200g、3-メチル-3-メトキシブタノール600gに溶解し、30℃で攪拌しながら、144gの蒸留水を加え、1時間攪拌し、加水分解・縮合を行なった。

【0031】この溶液を、バス温70℃で2時間加熱・攪拌した後、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン191.5g（1.0モル）をγ-ブチロラクトン141g、3-メチル-3-メトキシブタノール195.6gに溶解した混合液を添加して、同温で1時間加熱、攪拌した後、徐々に加熱、攪拌下に昇温して2時間後にバス温125℃として2時間、加熱攪拌し、反応温度を115℃まで上げて生成したアルコールと水192gを留去させた。

【0032】この様にして得られた溶液を冷却、γ-ブチロラクトン192gで希釈して、ポリナジックイミド

シロキサン前駆体溶液を得た。

【0033】このようにして得られた溶液の固形分濃度を300℃、30分加熱の溶剤除去法で測定すると20.3重量%であり、粘度は12.5センチポイズ(25℃)であった。

【0034】参考例6

メチルトリメトキシシラン272.0g(2.0モル)、フェニルトリメトキシシラン396.0g(2.0モル)、酢酸0.34gを3-メチル-3-メトキシブタノール785.6gに溶解し、30℃で攪拌しながら、216gの蒸留水を加え、1時間加熱攪拌し、加水分解・縮合を行なった。

【0035】この溶液を、徐々に加熱、攪拌下に昇温して2時間後にバス温130℃として2時間、加熱攪拌し、生成したアルコールと水449.1gを留去させた後、この溶液を80℃まで冷却して、3-メチル-3-メトキシブタノール85.7gを添加して、オルガノシルセスキオキサンオリゴマー溶液を得た。このように得られた溶液の固形分濃度を300℃、30分加熱の溶剤除去法で測定すると31.5重量%であり、粘度は51センチポイズ(25℃)であった

参考例7

参考例3で得られた溶液100g、参考例6で得られた溶液200gおよび参考例2で得られた溶液100gを混合して本発明のインキジェット用塗液原液を得た。

【0036】参考例8

参考例5で得られた溶液100g、参考例6で得られた溶液200gおよび参考例2で得られた溶液100gを混合して本発明のインキジェット用塗液原液を得た。

【0037】参考例9

参考例4で得られた溶液100gに参考例1で得られた溶液20gを添加混合して本発明のインキジェット用塗液原液を得た。

【0038】参考例10

参考例5で得られた溶液100gに参考例2で得られた溶液20gを添加混合して本発明のインキジェット用塗液原液を得た。

【0039】実施例1

ポリアミック酸中に黒色顔料を分散してなる黒色ペーストを無アルカリガラス上にスピコートし、50℃で10分間、90℃で10分間、110℃で20分間オープンを用いて空气中で加熱乾燥して、膜厚1.6μmのポリイミド前駆体着色膜を得た。この膜上にポジ型フォトレジスト(東京応化社製OFPR-800)を塗布し80℃で20分加熱乾燥して膜厚1μmのレジスト膜を得た。キャノン社製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して、波長365nmでの強度が50mJ/cm²の紫外線を照射した。露光後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの2.38wt%の水溶液からなる現像液に浸漬し、フォ

トレジストおよびポリイミド前駆体の現像を同時に行った。エッチング後、不要となったフォトレジスト層をメチルセロソルブアセートで剥離した。さらにこのようにして得られたポリイミド前駆体着色被膜を窒素雰囲気中で300℃で30分間熱処理し、膜厚1.2μmのポリイミド着色被膜によりブラックマトリクスパターンを得た。

【0040】さらにポリアミック酸中に顔料分散してなる青、赤、緑の各色のカラーペーストについて、順次同様のプロセスによりパターン化されたポリイミド着色被膜を作製した。該着色被膜上に、参考例1で得られたポリイミドシロキサン前駆体溶液をプロピレングリコールモノエチルエーテルで6重量%に希釈して調製したインキジェット用塗液をプログラム制御されたオンデマンド型インキジェット塗布装置でカラーフィルターの有効領域上に塗布した。このインキジェット用塗液のポリイミド着色被膜によるブラックマトリクスへの接触角は3.8°であった。

【0041】これを100℃熱風オープン中で10分間予備乾燥した後、280℃で0.5時間熱処理し1.1μm厚みの塗膜を形成しカラーフィルターを得た。

【0042】こうして得られたカラーフィルターの塗膜を直接ラビング処理機にてラビング処理した。

【0043】ついて薄膜トランジスタ素子を備えた対向基板を次の手順で作製した。

【0044】まず、無アルカリガラス上にクロムを用いてフォトレジストの手法によりゲート電極とコモン電極をパターンニングした後、これらの電極を覆うように窒化シリコン(SiN)膜からなる絶縁膜を形成した。ゲート絶縁膜上に非晶質シリコン(a-Si)膜を形成し、この膜上にアルミニウムを用いて、ソース電極とドレイン電極を形成した。その際、コモン電極とドレイン電極の間に基板に平行な向きに電界がかかるよう電極をパターンニングした。これらの電極上にSiN膜で保護膜を形成した。最後にポリイミド系の配向膜を最上層に設け、ラビング処理して薄膜トランジスタを備えた電極付き対向基板を得た。

【0045】電極付き対向基板とカラーフィルターとをエポキシ樹脂封止剤で貼り合わせ、液晶表示装置を作製し問題なく動作することを確認した。

【0046】カラーフィルター基板とエポキシ樹脂封止剤の接着強度を別途モデル的に測定すると、貼り合わせ部面積0.2cm²に対して、17.0Kg・fを示した。

【0047】比較例1

実施例1において、同様のプロセスによりパターン化されたポリイミド着色被膜上に、参考例1で得られたポリイミドシロキサン前駆体溶液をスピコートでカラーフィルター上に全面塗布した。これを100℃熱風オープン中で10分間予備乾燥した後、280℃で0.5時

10

20

30

40

50

間熱処理し、 $1\mu\text{m}$ 厚みの塗膜を形成しカラーフィルターを得た。

【0048】本カラーフィルター基板とエポキシ樹脂封止剤の接着強度をモデル的に測定すると、貼り合わせ部面積 0.2cm^{-2} に対して、 $3.7\text{Kg}\cdot\text{f}$ であった。

【0049】実施例2

実施例1において使用したインキジェット用塗液の代わりに、参考例1で得られたポリイミドシロキサン前駆体溶液 68.3g に蒸留水 30.6g 、 γ -ブチロラクトン 102.6g および碲酸 1.56g を加えて調製したインキジェット用塗液を使用して、この塗液をオンデマンド型インキジェット塗布装置の代わりに連続型インキジェット塗布装置でカラーフィルターの有効領域上に塗布した。このインキジェット用塗液のポリイミド着色被膜によるブラックマトリクスへの接触角は 7.5° であった。

【0050】これを 100°C 熱風オープン中で10分間予備乾燥した後、 280°C で0.5時間熱処理し、 $1\mu\text{m}$ 厚みの塗膜を形成しカラーフィルターを得た。

【0051】本カラーフィルターを使用して同様の液晶表示装置を作製し問題なく動作することを確認した。

【0052】実施例3

参考例7で得られた溶液 10g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 15g および γ -ブチロラクトン 15g の混合液で稀釈した後、ITOからなる透明導電層を有するガラス基板上に、オンデマンド型インキジェット塗布装置で噴霧塗布し 290°C で1時間熱処理し、 $0.3\mu\text{m}$ 厚みの塗膜を形成した。この膜をナイロン製フェルトを巻き付けたロールを有するラビング装置により、ロール回転数 800rpm 、ステージ移動速度 $50\text{mm}/\text{秒}$ で5回ラビング処理を行なった。ラビングによる塗膜の損傷はまったく認められなかった。このようにして得られた配向膜を有する基板一対をラビング方向が逆平行になるように対向させて配置し、 1mm のスペーサー膜を使用して、基板側面にエポキシシール剤（三井東圧化学（株）製“ストラクトボンド”ES-4500）を塗布し、 120°C で30分間硬化させて封止した。この素子の内部に液晶（メルク製ZLI-2293）を真空中で注入し、注入口をエポキシシール剤でふさぎ、 120°C で30分間加熱して封止樹脂の硬化および液晶のアイソトロピック処理を行なった。このようにして作製された試験用液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル間で回転し観察したところ、明瞭な明暗が見られ、液晶はラビング方向に配向していることが認められた。またこの液晶セルについて磁場容量法によりプレチルト角を測定したところ 3° であった。

【0053】実施例4

無アルカリガラス基板上に形成された着色被膜上に、応用例3と同様の塗液・装置を使用して高密度噴霧塗布

し、 280°C で2時間熱処理し、 $1\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。別途無アルカリガラス基板上に、 1000\AA オングストロームの配向膜（日本合成ゴム製 オプトマーAL1051）をスピコートにて形成した。

【0054】上記 $1\mu\text{m}$ の塗膜並びに配向膜をラビングマシンにてラビング処理した。ラビング処理された配向膜上に、スクリーン印刷機を用いて熱硬化性エポキシ樹脂をガラス基板の縁に沿って、液晶注入口部分を除いて線状に印刷し、ラビング処理された $1\mu\text{m}$ 塗膜を形成したガラス基板と、配向膜とが向かい合い、かつラビング処理方向が互いに直交するようにように張り合わせ、 120°C で15分間、 150°C で1時間加熱処理してエポキシ樹脂を硬化させた。貼り合わせたガラスセル中に、液晶注入口を通じてツイストネマチック型の液晶（メルク社製 ZLI4792）を注入した後、注入口に紫外線硬化性樹脂を塗布し、紫外線を照射、硬化させて注入口を封じた。

【0055】このようにして得られたガラスセルを偏光顕微鏡にて観察したところ、液晶部分がパラレルニコル下で消光し、クロスニコル下で光を透過した。これによりラビング処理した $1\mu\text{m}$ 塗膜が配向膜として働く事を確認した。

【0056】実施例5～8

実施例4において参考例7で得られた硬化性組成物の溶液の代わりに参考例8～11で得られた硬化性組成物を使用して、同様の結果を得ることができた。

【0057】

【発明の効果】透明基板上に着色膜が形成されてなるカラーフィルタにおいて、該着色膜上にインキジェット法により保護膜を形成せしめる手法により、カラーフィルタ画面の有効領域のみに保護膜が形成、パターンニングされたカラーフィルターを容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1におけるカラーフィルター基板の断面図である。

【図2】本発明の実施例1における液晶表示装置の断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|----|-------------|
| 1 | 透明基板 |
| 2 | 遮光層 |
| 3 | 着色膜 |
| 4 | 保護膜 |
| 5 | 配向膜 |
| 6 | 保護膜 |
| 7 | 絶縁膜 |
| 8 | ゲート電極 |
| 9 | ドレイン電極 |
| 10 | ソース電極（画素電極） |
| 11 | コモン電極 |
| 12 | 薄膜電極 |

(8)

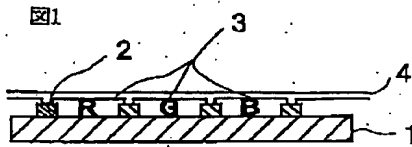
特開平9-329707

13

14

13 液晶層

【図1】



【図2】

